

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-092028

(43)Date of publication of application : 04.04.1997

(51)Int.Cl.

H01B 1/16

C03C 27/12

C08L 1/08

C08L 67/08

H05K 1/09

(21)Application number : 07-244728

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1995

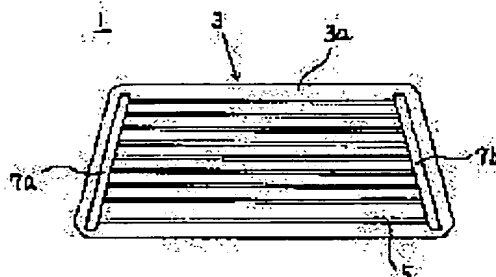
(72)Inventor : KANO HARUHIKO

## (54) CONDUCTIVE COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a hot-wire heater which is formed on an automotive glass substrate and shows a tone of dark brown by forming the hot-wire heater from a specific conductive composition composed chiefly of silver powders.

**SOLUTION:** A pattern on which a plurality of parallel element wires 5 and busbars 7a, 7b are arranged is screen-printed on the tin surface 3a of an automotive glass substrate 3 and is baked to form a hot-wire heater 1. The hot-wire heater 1 is constructed of a conductive composition made up of silver powders, 0.5 to 10 parts by weight of glass frit, 0.00001 to 0.0001 parts by weight of an organic rhodium in terms of metal rhodium, 1 to 5 parts by weight of an inorganic pigment, and 10 to 40 parts by weight of an organic vehicle to 100 parts by weight of silver powder. The hot-wire heater showing a tone of dark brown deeper than silver amber can thus be obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3211641

[Date of registration]

19.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 9 2 0 2 8

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B	1/16		H 0 1 B	1/16 Z
C 0 3 C	27/12		C 0 3 C	27/12 M
C 0 8 L	1/08	L A H	C 0 8 L	1/08 L A H
	67/08	L P K		67/08 L P K
H 0 5 K	1/09		H 0 5 K	1/09 Z
審査請求	未請求	請求項の数 5	O L	(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-244728

(22) 出願日 平成7年(1995)9月22日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 狩野 東彦

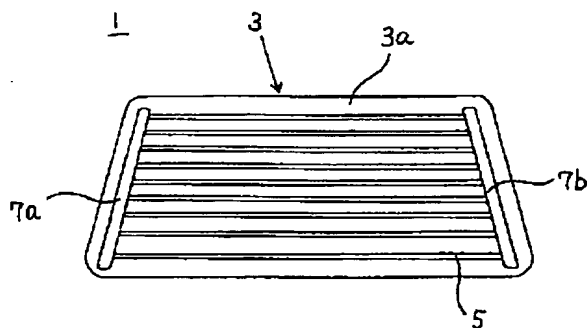
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(54) 【発明の名称】 導電性組成物

(57) 【要約】

【課題】 銀アンバー発色よりも濃い暗褐色の色調を呈する熱線ヒータを形成することが可能な導電性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 銀粉末と、(B) ガラスフリットと、(C) 有機ロジウムと、(D) 無機顔料と、(E) 有機ビヒクルとを含有してなる導電性組成物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 銀粉末と、(B) ガラスフリットと、(C) 有機ロジウムと、(D) 無機顔料と、(E) 有機ビヒクルと、を含有してなる導電性組成物。

【請求項 2】 前記 (D) の無機顔料は、酸化銅、酸化マンガン、酸化鉄、酸化クロムのうち、少なくとも 2 種類からなる複合酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の導電性組成物。

【請求項 3】 前記 (D) の無機顔料は、酸化銅、酸化マンガン、および酸化鉄からなる複合酸化物と、酸化銅および酸化クロムからなる複合酸化物とのいずれか一方または両方を含むことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の導電性組成物。

【請求項 4】 前記 (C) の有機ロジウムは、前記 (A) 銀粉末 100 重量部に対して、金属ロジウム換算で 0.00001~0.0001 重量部配合することを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の導電性組成物。

【請求項 5】 前記 (A) の銀粉末 100 重量部に対して、前記 (B) のガラスフリットを 0.5~10 重量部と、前記 (D) の無機顔料を 1~5 重量部と、前記 (E) の有機ビヒクルを 10~40 重量部と、を配合してなることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の導電性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、自動車窓ガラスの曇り止め用あるいは霜取り用熱線ヒータには、銀ペーストを用いた格子状の熱線ヒータ、いわゆるデフロスタを用いている。

【0003】熱線ヒータに用いられる銀ペーストは、銀粉末と、ガラスフリットと、複合酸化物等からなる無機顔料とを、有機ビヒクルによってペースト化したものである。

【0004】また、熱線ヒータはこの銀ペーストを自動車用ガラス基板に印刷し、焼き付けることによって製造されている。

【0005】この自動車用ガラス基板は、フロートガラス工法で作製されるので、一方の面には薄いスズ (Sn) の被膜が付与されている。したがって、この面に上記の銀ペーストを印刷、焼き付けした場合には、製造される熱線ヒータは、茶色または黄褐色である銀アンバー発色を呈する。また、他方の面、すなわちスズ被膜のない面に上記の銀ペーストを印刷、焼き付けした場合には、銀コロイドのガラスへの拡散により黄色発色を呈する。現在は、スズ被膜面側に熱線ヒータを付与した銀アンバー発色が主流である。

【0006】ところで、この熱線ヒータは、当初高級車種のオプションとして装備されており、熱線ヒータ装備が目立つことがステイタスとなっていたが、近年熱線ヒータが標準装備に近い普及率に上昇したため、ステイタスとしての魅力はなくなり、熱線ヒータを目立たないようにするデザインの要求がでてくるようになった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来の導電性組成物による熱線ヒータでは、銀アンバー発色や黄色発色であるため、外観上熱線ヒータを目立たなくすることが困難であった。

【0008】本発明の目的は、銀アンバー発色よりも濃い暗褐色の色調を呈する熱線ヒータを形成することが可能な導電性組成物を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記のような課題を解決するべく、導電性組成物を完成するに至った。本発明の導電性組成物は、(A) 銀粉末と、(B) ガラスフリットと、(C) 有機ロジウムと、(D) 無機顔料と、(E) 有機ビヒクルとを含有してなることに特徴がある。

【0010】また、本発明の導電性組成物においては、前記 (D) の無機顔料は、酸化銅、酸化マンガン、酸化鉄、酸化クロムのうち、少なくとも 2 種類からなる複合酸化物を含むことが好ましい。

【0011】また、本発明の導電性組成物においては、前記 (D) の無機顔料は、酸化銅、酸化マンガン、および酸化鉄からなる複合酸化物と、酸化銅および酸化クロムからなる複合酸化物とのいずれか一方または両方を含むことがさらに好ましい。

【0012】また、本発明の導電性組成物においては、前記 (C) 有機ロジウムは、前記 (A) 銀粉末 100 重量部に対して、金属ロジウム換算で 0.00001~0.0001 重量部配合することが好ましい。

【0013】また、本発明の導電性組成物においては、前記 (A) の銀粉末 100 重量部に対して、前記 (B) のガラスフリットを 0.5~10 重量部と、前記 (D) の無機顔料を 1~5 重量部と、前記 (E) の有機ビヒクルを 10~40 重量部とを配合してなることが好ましい。

## 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の導電性組成物は、(A) 銀粉末と、(B) ガラスフリットと、(C) 有機ロジウムと、(D) 無機顔料と、(E) 有機ビヒクルとを含有している。

【0015】本発明の導電性組成物に用いられる (A) 銀粉末は、銀粉の形状、粒径などには特に限定されない。例えば、形状は球形状、扁平状など、どのような形状のものであっても使用でき、もちろん互いに異なる形

状のものを混合して用いても構わない。

【0016】また、粒径についても特に限定はないが、球形状粉としては、平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ のものが好ましい。平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合には、銀が過焼結となり、ガラス基板に大きな焼結ストレスを与えてしまう。一方、平均粒径が $5 \mu\text{m}$ を超える場合には、銀の焼結状態がポーラスになり、引張強度が低下してしまう。また、扁平状粉としては、SEM平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ のものが好ましい。SEM平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 未満の場合には、焼結銀による可視光の反射効果が低下し、暗褐色が薄くなってしまう。一方、SEM平均粒径が $10 \mu\text{m}$ を超える場合には、銀の焼結を抑制するため、引張強度が低下してしまう。

【0017】本発明の導電性組成物に用いられる(B)ガラスフリットは、例えば、本発明の導電性組成物が自動車用の熱線ヒータの製造に用いられる場合には、焼き付けられた熱線ヒータと基体である自動車用ガラス基板とを強固に結合させるための成分である。

【0018】このガラスフリットは、基体であるガラス基板の軟化点付近の温度で充分流動する性質を有している限り、その組成などには特に限定なく使用できる。このようなガラスフリットの好ましい具体例としては、例えば、軟化点 $380 \sim 650^\circ\text{C}$ の硼珪酸鉛系ガラスフリット、軟化点 $470^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の硼珪酸亜鉛系ガラスフリット、軟化点 $430 \sim 650^\circ\text{C}$ の硼珪酸ビスマス系ガラスフリットなどを主成分としたガラスフリットが挙げられる。

【0019】上記ガラスフリットの使用量は、本発明の導電性組成物を用いる物品に応じて変更すればよく、従って、必ずしも限定する必要はないが、例えば、本発明の導電性組成物が自動車用の熱線ヒータの製造に用いられる場合には、本発明の導電性組成物中の銀粉末100重量部に対して、 $0.5 \sim 10$ 重量部含有することが好ましい。使用量が $0.5$ 重量部未満の場合には、銀焼結後の十分な引張強度が得られない。一方、 $10$ 重量部を超える場合には、実用上十分な端子のはんだ付け性が得られない。

【0020】本発明の導電性組成物に用いられる(C)有機ロジウムは、本発明の導電性組成物を上記ガラス基板に焼き付けたときの色調を安定的に暗褐色にするための成分である。有機ロジウムはこの導電性組成物を焼成した後に、酸化コロイドになり、このときに銀アンバー色をやや黒褐色に近づけるような発色性が得られる。

【0021】上記有機顔料の使用量は、本発明の導電性組成物を用いる物品に応じて変更すればよく、従って、必ずしも限定する必要はないが、例えば、本発明の導電性組成物が自動車用の熱線ヒータの製造に用いられる場合には、本発明の導電性組成物中の銀粉末100重量部に対して、金属ロジウム換算で $0.00001 \sim 0.0001$ 重量部含有することが好ましい。金属ロジウム含

有量が $0.00001$ 重量部未満の場合には、濃発色化を補う効果が十分に得られない。一方、 $0.0001$ 重量部を超える場合には、発色の濃色化への効果が飽和状態になるとともに、比抵抗上昇の要因になってしまう。

【0022】また、本発明の導電性組成物に用いられる(D)無機顔料は、(C)有機ロジウムの発色を補うものとして使用されており、本発明の導電性組成物を上記ガラス基板に焼き付けたときの色調を暗褐色に調整するための成分である。このような無機顔料の具体例としては、例えば、酸化銅、酸化マンガン、酸化鉄、酸化クロムなどの酸化物を2種類以上含有する複合酸化物が挙げられる。これらの複合酸化物は単独で用いてもよいし、2種類以上併用してもよい。さらに好ましくは、酸化銅、酸化マンガン、および酸化鉄からなる複合酸化物と、酸化銅および酸化クロムからなる複合酸化物との両方あるいはいずれか一方を含むものであり、これらはいずれも黒色顔料として用いられ、本発明の導電性組成物が上記ガラス基板上で暗褐色を呈するのに有効である。

【0023】上記無機顔料の使用量は、本発明の導電性組成物を用いる物品に応じて変更すればよく、従って、必ずしも限定する必要はないが、例えば、本発明の導電性組成物が自動車用の熱線ヒータの製造に用いられる場合には、本発明の導電性組成物中の銀粉末100重量部に対して、 $1 \sim 5$ 重量部含有することが好ましい。使用量が1重量部未満の場合には、有機ロジウムと共用した場合でも暗褐色の色調まで濃くならない。一方、5重量部を超える場合には、有機ロジウムが未添加でも発色性は良好であるが、はんだ付け性が低下し、端子のはんだ付け不良となる。

【0024】本発明の導電性組成物に用いられる(E)有機ビヒクルは、上記(A)銀粉末、(B)ガラスフリット、(C)有機ロジウム、および(D)無機顔料の成分をペースト化するための成分であり、このような有機ビヒクルは特に限定されない。好ましい具体例としては、例えば、エチルセルロース、ニトロセルロース、アルキッド樹脂などを樹脂成分とし、ターピネオール、ブチルカルビトール、カルビトールアセテートなどを有機溶剤として、樹脂成分の濃度が $1 \sim 40\%$ になるように溶解したものなどが挙げられる。

【0025】上記有機ビヒクルの使用量は、本発明の導電性組成物を用いる物品に応じて変更すればよく、従って、必ずしも限定する必要はないが、例えば、本発明の導電性組成物が自動車用の熱線ヒータの製造に用いられる場合には、本発明の導電性組成物中の銀粉末100重量部に対して、 $10 \sim 40$ 重量部含有することが好ましい。使用量が10重量部未満の場合には、ペースト状態が得られない。一方、40重量部を超える場合には、焼成後の銀膜厚が薄くなりすぎて、端子のはんだ付け時にはんだ食われによる強度劣化を生じてしまう。

【0026】さらに、本発明の導電性組成物には、必要

ならば比抵抗値の調整のために、発色性、はんだ付け性、端子引張強度等に影響することなく比抵抗値を任意に上昇させることができる、有機Ni、有機Ptなどの抵抗値調整剤を配合してもよい。

【0027】上記抵抗値調整剤の使用量は、本発明の導電性組成物に応じて変更すればよく、従って、必ずしも限定する必要はないが、例えば、本発明の導電性組成物が自動車用の熱線ヒータの製造に用いられる場合には、上記銀粉末100重量部に対して、金属換算で0.1～5重量部配合することが好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合には、抵抗値上昇効果がほとんど得られない。一方、5重量部を越える場合には、銀の焼結を抑制しすぎてはんだ食われが顕著になり、引張強度が大幅に低下する。

【0028】本発明の導電性組成物は、これら上記の成分をあらかじめ混合し、混練させてペースト化することにより、容易に作製することができる。

【0029】このようにして作製された本発明の導電性組成物は、ガラス基板に印刷、焼成してガラス基板のスズ被膜面より導体の色を観察すると、従来の銀アンバー発色よりも濃い暗褐色を呈することが分かる。また、端子との良好なはんだ付け性を有するものである。また、100N以上の充分な端子引っ張り強度を有し、さらには、高温高湿ライフテストにて±5%以内の抵抗変化率に収まるものであり、実装上問題なく充分に使用できる。

【0030】また、本発明の導電性組成物を用いて自動車窓ガラスの曇り止め用あるいは霜取り用熱線ヒータを製造する場合には、従来の導電性組成物を用いる方法と同様の方法で用いればよく、例えば、上記のようにして得られたペーストを自動車用ガラス基板上にスクリーン印刷し、130～180℃で5～10分間乾燥したの \*

\*ち、600～700℃で1～5分間焼き付けを行えばよい。

【0031】このようにして製造された熱線ヒータは、車外から見た場合、暗褐色の色調を呈する。

【0032】次に、本発明を実施例に基づき、さらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0033】

【実施例】本実施例の導電性組成物は、(A)銀粉末として、平均粒径0.1～0.5μmの球形状銀粉20wt%と、平均粒径1～3μmの球形状銀粉50wt%と、平均粒径3～6μmの扁平状銀粉30wt%とを混合した銀粉末を100重量部用いている。

【0034】また、(B)ガラスフリットとして、軟化点460℃の硼珪酸鉛系ガラスフリットを5重量部用いている。

【0035】また、(C)有機ロジウムを表1に示す比率で配合している。

【0036】また、(D)無機顔料として、黒色顔料であるCuO-MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系複合酸化物またはCuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系複合酸化物を表1に示す比率で配合している。

【0037】さらに、(E)有機ビヒクルとして、エチルセルロースを樹脂成分の濃度が10%となるようにターピネオールに溶解した有機ビヒクルを25重量部用いている。

【0038】さらに、実施例5～実施例7には、比抵抗を上昇させる抵抗値調整剤として、有機Ni、有機Ptを表1に示す比率で配合している。

【0039】

【表1】

実施例	無機顔料 (重量部)		抵抗値調整剤 (重量部)		有機ロジウム (重量部)
	CuO-MnO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有機Ni※	有機Pt※	有機Rh※
1	5	—	—	—	0.00002
2	5	—	—	—	0.00008
3	—	5	—	—	0.00005
4	3	2	—	—	0.00005
5	3	2	3	—	0.00005
6	3	2	—	1	0.00005
7	2	3	2	1	0.00005
8	6	—	—	—	0.00005
9	—	6	—	—	0.00005
10	3	3	—	—	0.00005
参考例					
1	5	—	—	—	—
2	—	5	—	—	—
3	2	3	—	—	—

(注) ※を付したものは含有金属換算量を示す。

【0040】なお、参考例として、参考例1～参考例3を表1に併せて示す。これらは実施例1～実施例10で用いたものと同一の銀粉末、ガラスフリット、および有

機ビヒクルを用い、さらに無機顔料および有機ロジウムを表1に示す比率になるように用いた。

【0041】そして、これら上記の成分をあらかじめ混

合し、混練させてペースト化した。得られたペーストを、図1に示すように、フロートガラス工法で作製された自動車用ガラス基板3のスズ面側3aに幅0.4mm、平均長さ200mmのライン8本が平行に並んだ素線5と、これらの両端に幅10mmのブスパー7a、7bを配したパターンをスクリーン印刷し、680℃で3\*

\*分間焼成して熱線ヒータ1を製造した。

【0042】ここで、表2に、発色性、比抵抗、はんだ付け性、端子引っ張り強度、強度ライフ、抵抗変化率の測定(評価)結果を示す。

【0043】

【表2】

実施例	発色性	比抵抗 ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	はんだ 付け性	端子引張 強度(N)	強度ライ フ(N)	抵抗変化 率(%)
1	○	3.0	○	180	130	3.0
2	○	3.3	○	160	120	3.5
3	○	2.5	○	>200	160	-1.5
4	○	2.8	○	190	140	-1.0
5	○	10.0	○	150	120	2.5
6	○	7.0	○	190	150	-1.0
7	○	12.0	○	170	130	3.0
8	○	4.0	△	—	—	—
9	○	3.0	△	—	—	—
10	○	3.5	△	—	—	—
参考例						
1	×	3.0	—	—	—	—
2	×	3.3	—	—	—	—
3	×	2.7	—	—	—	—

【0044】まず、発色性については、自動車用ガラス基板3上に設けられた熱線ヒータ1の色調を、熱線ヒータ1が設けられていない面から肉眼で観察し、暗褐色に発色していた場合には○と評価し、そうでない場合には×と評価した。

【0045】実施例1～実施例10は、いずれも暗褐色を呈しており、発色性が良好であった。

【0046】一方、参考例1～参考例3は、いずれも暗褐色を呈しておらず、発色性が不良であった。これは、有機ロジウムを添加していないために、暗褐色を呈する 30 には至らなかったからである。なお、参考例1～参考例3は、上記理由により発色性が充分でなく、本発明の目的を達成することができないので、以下のはんだ付け性、端子引っ張り強度、強度ライフ、および抵抗変化率の測定および評価はしていない。

【0047】次に、比抵抗については、図1に示す両ブスパー7a、7b間の抵抗値と8本の素線5の膜厚を測定して比抵抗を算出した。

【0048】次に、はんだ付け性および端子引っ張り強度については、Snメッキ処理した真鍮端子をブスパー 40 7a、7b上3mm四方の面積ではんだ付けして、はんだ付け性の評価および端子引っ張り強度の測定を行った。なお、はんだ付け性は、3mm四方の銀面の80%以上がはんだで覆われた場合には○と評価し、80%未満の場合には×と評価した。

【0049】実施例1～実施例7は、いずれも80%以上がはんだで覆われており、はんだ付け性が良好であった。また、端子引っ張り強度もいずれも100N以上と充分な強度を有しており、良好であった。

【0050】一方、実施例8～実施例10は、いずれも 50

80%未満とはんだが充分に覆われず、実施例1～実施例7よりも劣っていた。これは、無機顔料が5重量部よりも多く添加されていたために、はんだ付け性が低下したからである。なお、実施例8～実施例10は、上記理由によりはんだ付け性の面で実施例1～実施例7よりも劣っているため、端子引っ張り強度、強度ライフ、および抵抗変化率の測定はしていない。

【0051】さらに、強度ライフおよび抵抗変化率については、真鍮端子をはんだ付けしたガラス試料を60℃95%RHの恒温恒湿槽に放置し、4週間後の端子引っ張り強度を測定して強度ライフを求め、さらに1000時間後の抵抗変化率を測定し、強度と抵抗値の信頼性を確認した。

【0052】実施例1～実施例7は、いずれもあまり劣化せず、充分な強度ライフを有しており、抵抗変化率も±5%以内に収まっていた。

【0053】従って、実施例1～実施例7は、いずれも発色性、はんだ付け性、端子引っ張り強度、強度ライフ、および抵抗変化率で良好な結果を示し、実用上問題なく使用できる充分な特性を示した。また、実施例8～実施例10は、発色性については良好であったものの、はんだ付け性の面で実施例1～実施例7よりも劣っていた。さらに、参考例1～参考例3は、少なくとも発色性については不十分であり、本発明の目的を達成するには至らなかった。

【0054】

【発明の効果】本発明の導電性組成物を用いれば、銀アンバー発色よりも濃い暗褐色の色調を呈する熱線ヒータを形成することが可能である。従って、自動車用の熱線ヒータとして用いた場合、外観上目立たなくするという

9

10

デザインの要求にも適合することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の導電性組成物を用いて熱線ヒータを形成した自動車用ガラス基板を示す説明図。

【符号の説明】

1	熱線ヒータ
3	自動車用ガラス基板
3 a	スズ被膜面
5	素線
7 a、7 b	ブスパー

【図 1】

